

2. Головин Г.Ф. Технология термической обработки металлов с применением индукционного нагрева / Г.Ф. Головин, Н.В. Зимин; под ред. А.Н. Шамова, 5-е изд. – Л.: Машиностроение. 1990. – 87 с.

УДК 662.613.1

А. В. Замятина, А. Д. Никитин, П. В. Осипов, Т. Ф. Богатова

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет

имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС КАРБОНИЗАЦИИ ОКСИДА КАЛЬЦИЯ

Аннотация. Рассмотрен комплексный подход к проблеме минерализации выбросов углекислого газа за счет карбонизации золошлаковых отходов ТЭС. Проанализированы преимущества применения данной технологии. Сделана оценка потенциала улавливания (связывания) CO_2 , концентрация которого в дымовых газах составляет 10-17 %, путем карбонизации. Потенциал определяется в основном содержанием щелочноземельных металлов (CaO , MgO) в золе, которое зависит от типа угля. Изучено применение щелочных компонентов для секвестрации выбросов CO_2 . Проведены экспериментальные исследования влияния ввода водяного пара на скорость карбонизации оксида кальция в температурном диапазоне до 1000 °C с применением метода термогравиметрического анализа. Проведена серия экспериментов с нагревом образцов оксида кальция с различными скоростями и при изменении концентраций водяного пара и диоксида углерода. Получено, что в присутствии водяного пара скорость реакции карбонизации CaO возрастает в 3-4 раза.

Ключевые слова: секвестрация выбросов CO_2 ; зола; оксид кальция; карбонизация; термогравиметрический анализ.

Abstract. A comprehensive approach to the problem of carbon dioxide emissions mineralization through carbonization of ash and slag waste from thermal power plants is considered. The advantages of using this technology are analyzed. The potential of capturing (binding) CO_2 , the concentration of which in flue gases is 10-17 %, by carbonization is estimated. The potential is determined mainly by the content of alkaline earth metals (CaO , MgO) in the ash, which depends on the type of coal. Application of alkaline components for CO_2 sequestration was studied. Experimental studies of the effect of water vapor input on the calcium oxide carbonization rate in the temperature range up to 1000 °C were carried out using the method of thermogravimetric analysis. A series of experiments with heating calcium oxide samples at different speeds and at changing concentrations of water vapor and carbon dioxide were conducted. It was obtained that in the presence of water vapor the reaction speed of carbonization of CaO increases by 3-4 times.

Key words: CO_2 sequestration; ash; calcium oxide; carbonization; thermogravimetric analysis.

Отходы многих отраслей промышленности имеют сегодня ограниченные возможности вторичного использования. Так, в России утилизируется только около 10 % образовавшейся в результате сжигания угля на ТЭС золы, например, при производстве строительных материалов или для восстановления закисленных почв, в то время как неиспользованный золошлаковый материал складывается в золоотвалах, которые занимают огромные территории и

нуждаются в техническом обслуживании и последующей рекультивации. При этом зола угольных ТЭС, металлургический шлак, отходы строительных материалов на основе цемента, содержат значительное количество щелочных компонентов (CaO, MgO и др.), которые могут быть использованы для секвестирования выбросов CO₂. Применение такой технологии имеет следующие преимущества:

- Ca- и Mg-содержащие отходы, и выбросы CO₂ образуются в одном или связанных технологических процессах;
- производственные отходы химически менее стабильны, чем геологические породы, в результате требуются меньшая степень их предварительной обработки и менее энергоемкие условия для реализации процесса карбонизации;
- в процессе карбонизации происходит инкапсулирование вредных элементов и тем самым предотвращение их выщелачивания в окружающую среду;
- опасные отходы в результате нейтрализации pH и минерального преобразования могут быть переклассифицированы и повторно использоваться в других отраслях промышленности.

Комплексный подход к проблеме минерализации выбросов CO₂ за счет карбонизации золошлаковых отходов ТЭС является по данным International Energy Agency (IEA) [1] одним из наиболее перспективных в решении глобальных экологических проблем энергетики развитых и развивающихся экономик. Его применение может заметно снизить нагрузку на энергоемкое геологическое захоронение CO₂ и сдержать накопление промышленных отходов.

Потенциал улавливания (связывания) CO₂, концентрация которого в дымовых газах составляет 10-17 %, путем карбонизации определяется в основном содержанием щелочноземельных металлов (CaO, MgO) в золе, которое зависит от типа угля [2], табл. 1.

При анализе технологий карбонизации и минерализации необходимо учитывать карбонатную активность золошлаковых отходов, которая оценивается по стехиометрической формуле Steinour [3] в предположении, что весь CaO (кроме связанного в CaSO₄) и другие оксиды будут реагировать с образованием соответствующих карбонатов, и соответствует максимально возможной улавливающей способности золы:

$$\text{CO}_2 (\%) = 0,785 (\text{CaO}\% - 0,7\text{SO}_3\% + 1,09\text{MgO}\% + 0,71 \text{Na}_2\text{O}\% + 0,468\text{K}_2\text{O}\%.$$

Процесс минерализации содержащегося в уходящих газах CO₂ частицами летучей золы описывается следующими уравнениями (для примера использован CaO):

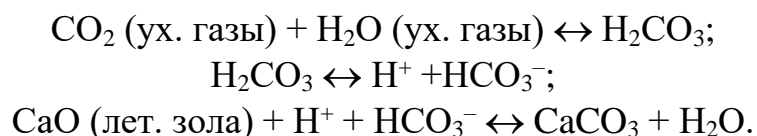


Таблица 1

Состав дымовых газов и золы углей

Компонент	Каменные угли	Бурые угли
Состав дымовых газов		
CO ₂	12-17%	10-17%
SO ₂	600-1500 ppm	175-410 ppm
N ₂	-	-
CO	50 ppm	9-390 ppm
Hg	Следы	Следы
As	Следы	Следы
Состав золы		
SiO ₂	20-60%	40-60%
Al ₂ O ₃	5-35%	20-30%
Fe ₂ O ₃ /FeO	10-40%	4-10%
CaO	1-12%	5-30%
MgO	0-5%	1-6%
Na ₂ O	0-4%	0-2%
K ₂ O	0-3%	0-4%
SO ₃	0-4%	0-2%
P ₂ O ₅	-	0,25%
TiO ₂	-	1,7%
CaCO ₃	-	<0.001%

Указанные реакции обратимы. При атмосферном давлении интенсивное разложение карбоната кальция происходит при температуре выше 900 °С, гидроксида кальция – при температуре выше 500 °С.

С целью изучения влияния добавки водяного пара на скорость карбонизации оксида кальция в температурном диапазоне до 1000 °С были проведены исследования методом термогравиметрического анализа на приборе *NETZSCH STA 449F3*, совмещенном с квадрупольным масс-спектрометром *QMS 403C Aeolos* для анализа состава газа.

Для исходного образца был использован чистый оксид кальция по ГОСТ 8677-76, с массой навески около 30 мг. Образец нагревался с заданной скоростью нагрева (2,5; 5 и 20 К/мин) от комнатной температуры до 1000 °С при непрерывной продувке смесью CO₂+H₂O с заданным содержанием компонентов. Расход смеси составлял 8 л/ч. Содержание CO₂ в смеси варьировалось: 100, 75, 50, 25 и 15 % (об.). До начала подачи пара установка предварительно разогревалась до 170 °С, осуществлялась изотермическая выдержка 10 минут и далее шел разогрев со скоростью 20 К/мин до 1000 °С.

При взаимодействии образца с паром и CO₂ образуется наибольшее давление среды, что само способствует лучшим условиям взаимодействия CO₂ со щелочным оксидом CaO [4].

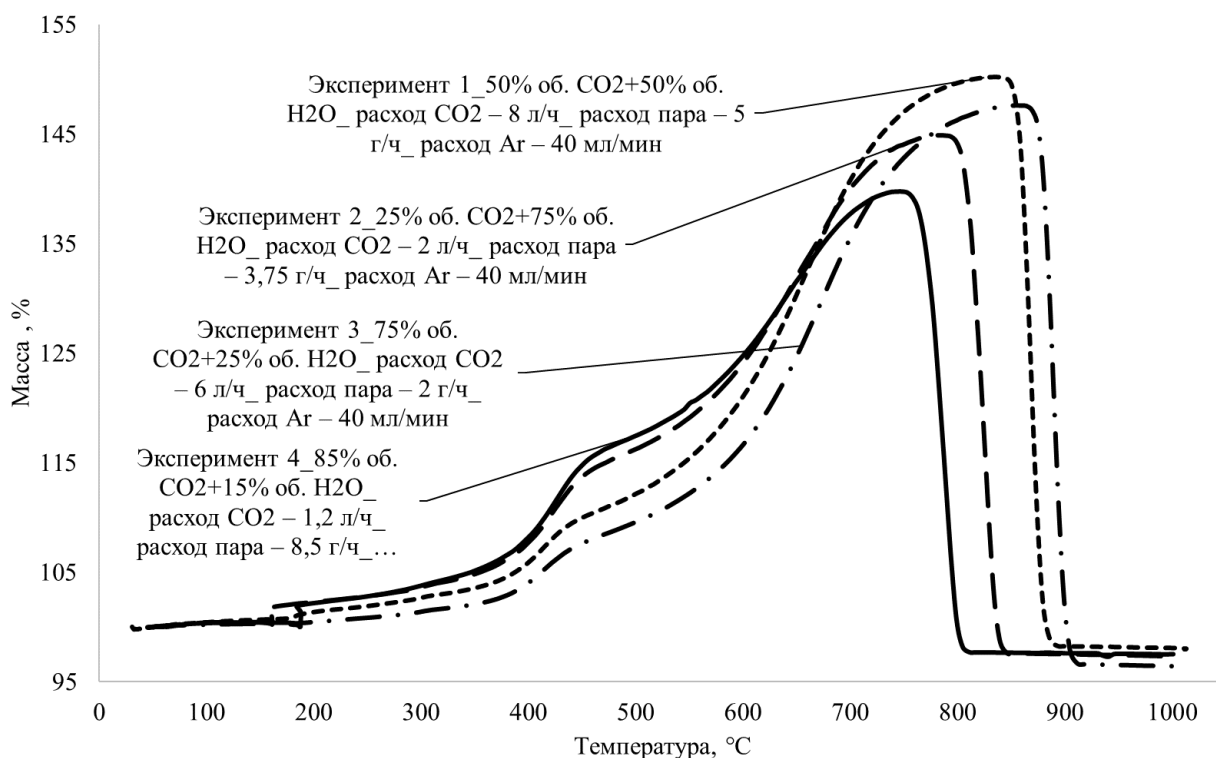


Рис. 1. Данные термогравиметрического анализа при взаимодействии CO₂ с CaO в присутствии водяного пара

По результатам экспериментов видно, что наличие водяного пара значительно (в 3-4 раза) ускоряет реакцию карбонизации CaO. Температура начала разложения CaCO₃ с уменьшением концентрации CO₂ в газе снижается, что соответствует термодинамическому равновесию реакции. На ТГ-кривых выделяются участки с увеличенной скоростью роста массы навески в температурном диапазоне от 400 до 500 °C, в котором происходит разложение H₂CO₃, что способствует образованию CaCO₃.

Относительно высокая скорость нагрева (20 К/мин) выбиралась для максимизации термодинамического неравновесия при проведении эксперимента. Дополнительно проведена серия экспериментов с уменьшением скорости нагрева при карбонизации CaO в чистом CO₂ для оценки скорости реакции при уменьшении термодинамического неравновесия (масса навески составляла 20-30 мг), рис. 2. Максимальное увеличение массы образца было получено при скорости нагрева 2,5 К/мин., что позволяет сделать вывод, что меньшая скорость нагрева обеспечивает более полную карбонизацию CaO углекислым газом.

При варьировании скорости нагрева полной карбонизации навески (что соответствует, согласно формуле Steinour, увеличению массы навески на 78 %) не было достигнуто.

Проведенные экспериментальные исследования позволяют определить оптимальные режимные факторы технологии связывания CO₂ путем карбонизации золы уноса тепловых электростанций.

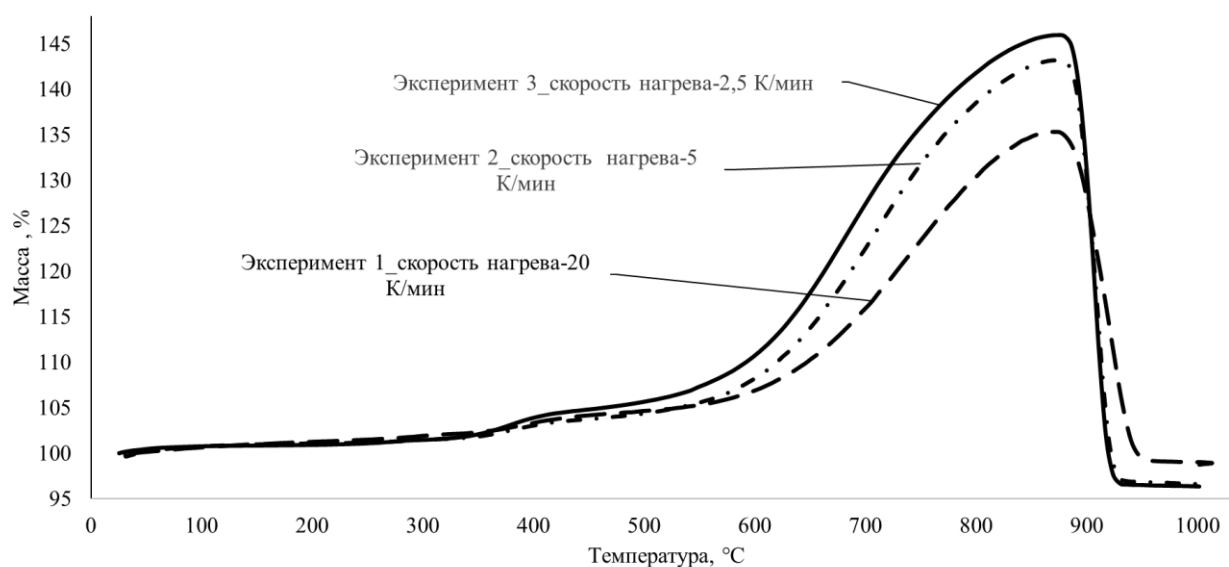


Рис. 2. Сравнение степени карбонизации образца CaO в среде CO₂ при различных скоростях нагрева

Список использованных источников

1. Putting CO₂ to use. Paris: IEA, 2019. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.iea.org/reports/putting-co2-to-use> (дата обращения: 08.02.2021).
2. Reddy K. J., Johna S., Webera H., Argyleb M. D., Bhattacharyyaa P., Taylorc D. T., Christensenc M., Foulkec T., Fahlsing P. Simultaneous capture and mineralization of coal combustion flue gas carbon dioxide (CO₂) // Energy Procedia. 2011. 4. P. 1574-1583.
3. Sanna A., Uibu M., Caramanna G., Kuusik R. A review of mineral carbonation technologies to sequester CO₂ // Chemical Society Reviews. 2014. № 43. P. 8049-8080.
4. Revathy R., Dananjayan T., Kandasamy P., Andimuthu R. Direct mineral carbonation of coal fly ash for CO₂ sequestration // Journal of Cleaner Production. 2016. 112. P. 4173-4182. <http://www.elsevier.com/locate/jclepro>.

УДК 621.175.49

А. А. Зверев, А. Л. Демидов, А. Ю. Рябчиков, Н. В. Желонкин

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет

имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия

МОДЕРНИЗАЦИЯ ТРУБНОЙ СИСТЕМЫ ЭЖЕКТОРА ОТСОСА ИЗ УПЛОТНЕНИЙ ТИПА ХЭ-70-550 ТУРБОУСТАНОВКИ Т-100/110-130

Аннотация. Описана конструкция трубной системы серийного U-образного охладителя эжектора отсоса из уплотнений ХЭ-70-550, предназначенного для отсоса